

Moulded prods., esp. hollow tubing etc., with oxygen barrier layer**Publication number:** DE19509613**Publication date:** 1996-09-19**Inventor:** FRITZ HANS-GERHARD PROF DR (DE); GRAMMLING
FRANZ DR (DE); RAMBACHER GERHARD (DE);
HONC PETER (DE)**Applicant:** ROTEX GMBH (DE)**Classification:****- international:** **B29C47/06; B29C47/90; B29C67/24; B32B7/10;
C08F255/02; F16L9/12; B29C49/04; B29C47/06;
B29C47/90; B29C67/24; B32B7/10; C08F255/00;
F16L9/00; B29C49/04; (IPC1-7): B32B1/08; B32B27/32;
E04F15/02; F16L59/14; B32B27/28; B29C47/06;
B29C49/04; B29D23/00; B32B7/04; B32B31/30;
C08J3/24; C08J5/12; C08L51/06; C08L23/26;
C08L51/06; C08L23/08; C08L31/04; C08F230/08;
C08F255/02****- european:** B29C47/06F; B29C47/90B; B29C67/24D; B32B7/10;
C08F255/02; F16L9/12J**Application number:** DE19951009613 19950316**Priority number(s):** DE19951009613 19950316[Report a data error here](#)**Abstract of DE19509613**

Moulded prods. with an oxygen barrier layer, esp. hollow section mouldings, comprise a first layer (A) made of organosilane-grafted polyolefin and an oxygen barrier layer (B) consisting of material which can form covalent bonds with the grafted organosilane gps. in layer (A) and which is coextruded directly onto layer (A) under pressure. Also claimed is the prodn. of these mouldings, in which the melt streams for layers (A) and (B), and opt. for a base layer and another barrier layer, are fed into an extruder head and coextruded in close contact at up to 300 bar.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 09 613 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 09 613.4
㉑ Anmeldetag: 16. 3. 95
㉒ Offenlegungstag: 19. 9. 96

㉓ Int. Cl.⁸:
B 32 B 27/28
B 32 B 7/04
B 32 B 31/30
C 08 L 51/06
C 08 J 5/12
C 08 J 3/24
B 29 C 47/06
B 29 C 49/04
B 29 D 23/00
// B 32B 27/32 (C08L
51/06,23:26) (C08L
23/08,31:04) (C08F
255/02,230:08) B32B
1/08,E04F 15/02,F16L
59/14

DE 195 09 613 A 1

㉔ Anmelder:
Rotex GmbH, 74363 Güglingen, DE

㉕ Vertreter:
Grießbach und Kollegen, 70182 Stuttgart

㉖ Erfinder:
Fritz, Hans-Gerhard, Prof. Dr., 73066 Uhingen, DE;
Grammling, Franz, Dr., 74336 Brackenheim, DE;
Rambacher, Gerhard, 74336 Brackenheim, DE; Honc,
Peter, 70771 Leinfelden-Echterdingen, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	39 03 436 C2
DE	38 02 049 C2
DE	25 37 491 B2
DE	41 07 635 A1
DE	37 37 291 A1
DE	35 11 801 A1
DE-OS	24 20 488
DE	33 90 464 T1
US	49 61 892
EP	02 79 321 A2
EP	4 84 093 A2
EP	3 11 293 A2
EP	1 24 247 A2
WO	91 18 731 A1
WO	89 11 513 A1

㉘ Formkörper mit einer Sauerstoffbarriere-Schicht, insbesondere Hohlprofilformkörper

DE 195 09 613 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Formkörper mit einer Sauerstoffbarriere-Schicht, insbesondere einen Hohlprofilformkörper, wie er insbesondere als Rohrleitung für Fußbodenheizungsanlagen, für die Trinkwasserversorgung, etc. zur Anwendung kommt.

Für diese Art von Kunststoffformkörpern werden häufig Polyethylen-Grundkörper verwendet, die jedoch aufgrund ihrer Sauerstoffdurchlässigkeit in unbehandelter Form eine Sauerstoffdiffusion durch das Rohr in das Heiz- oder Trinkwasser zulassen, was zu einer Korrosion der Metallteile in der Heizungsanlage führt. Diesem Problem wurde, wie beispielsweise in der DE-A-39 03 436 beschrieben, dadurch begegnet, daß man nach oder bei der Extrusion des Grundkörpers eine Beschichtung des Grundkörpers bzw. Rohrs mit einem Haftvermittler und darauf eine Sauerstoffsperrschicht erzeugt und danach das fertige, mehrschichtige Kunststoffrohr vernetzt. Als Sperrschicht wird eine Schicht aus Ethylen/Vinylalkohol (EVAL) empfohlen.

Nachteilig bei dieser Technologie ist, daß zunächst ein Haftvermittler aufgebracht werden muß, da die Sauerstoffsperrschicht aus Ethylen/Vinylalkohol nicht direkt auf dem Polyethylen-Grundkörper haftet. Ein solcher Herstellungsweg, den der Aufbau der Rohre gemäß dem Stand der Technik bedingt, erfordert eine Produktionsanlage von erheblicher Komplexität, was sich in Kostennachteilen solcher Rohre widerspiegelt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Formkörper der eingangs beschriebenen Art vorzuschlagen, bei dem die Sauerstoffbarriere-Schicht ohne Verwendung eines Haftvermittlers oder Primers aufbringbar ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Formkörper eine aus einem Organosilan-gepfropften Polyolefin gebildete erste Schicht und eine unter Druck mit der ersten Schicht und unmittelbar auf diese koextrudierte Sauerstoffbarriere-Schicht aus einem mit den Organosilan-Gruppen der ersten Schicht kovalent verknüpfbaren Material umfaßt.

Durch die neuartige Materialauswahl für die erste Schicht kann eine Sauerstoffbarriere-Schicht, beispielsweise aus Ethylen/Vinylalkohol (EVAL), ohne die vorherige Beschichtung mit einem Haftvermittler in einem Einstufen-Verfahren unmittelbar auf die erste Schicht aufgebracht werden, d. h. die erste Schicht und die Sauerstoff-Barrierschicht werden in einem Coextrusionswerkzeug beispielsweise zum Rohr ausgeformt, zu dem Zweischichtenrohr zusammengeführt und simultan ausgebracht.

Das Coextrudat wird anschließend von einem Warmwasserstrom ($60^\circ \leq T_w \leq 90^\circ$) mehrere Stunden durchströmt. Dabei läuft in dem silangepfropften Polyolefin eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion ab, die den Grundkörper im Festzustand in hohem Maße (Gelgehalte 65–85%) vernetzt.

Dieser Aufbau des erfindungsgemäßen Formkörpers erlaubt eine wesentliche Verbesserung und Vereinfachung bei der Herstellung des Formkörpers, indem die Sauerstoffsperrschicht ohne die Zwischenschaltung einer Haftvermittlerschicht, auch Kopplungsschicht oder Primer-Schicht genannt, aufgebracht und fest mit dem Grundrohr oder der ersten Schicht verbunden werden kann. Dadurch lassen sich nicht nur Investitionskosten sparen, sondern vor allem auch fortlaufende Betriebskosten reduzieren.

Das erfindungsgemäße Produkt wird bei unverminderter Qualität in einem kostenoptimierten Einstufenprozeß erhalten. Insbesondere bleibt das bisherige Eigenschaftsprofil, beispielsweise die Formstabilität bei erhöhter Temperatur, die Knicksicherheit, etc., in jedem Fall erhalten und wird im Zweifel eher verbessert. Ferner kann eine hohe Produktionssicherheit, eine gleichbleibend hohe und langzeitkonstante Produktqualität erzielt werden.

Ferner erlaubt der erfindungsgemäße Aufbau der Formkörper aufgrund der spezifischen Materialauswahl für die Bildung der ersten Schicht, einen Vernetzungsmechanismus einzusetzen, welcher viel einfacher und mit wesentlich geringeren Kosten zu realisieren ist als die elektronenstrahlinitiierte Vernetzung, wie sie im Stand der Technik verwendet wird.

Als Polyolefine kommen insbesondere Polyethylene mit mittlerer oder hoher Dichte, Ethylen/Propylen-Copolymere mit kleinem Propylenanteil (≤ 10 Mol% Propylen) oder ein Polypropylen in Frage.

Besonders bevorzugt als Polyolefin ist ein hochmolekulares Ethylen-Propylen-Copolymeres mit kleinem Propylenanteil ($\leq 3-6$ Mol% Propylen).

Für die Pfropfung der Polyolefine werden vorzugsweise Vinyltrimethoxysilan und/oder Vinyltriethoxysilan verwendet. Die verwendete Technologie zur Pfropfung der Polyolefin-Ausgangsmaterialien ist beispielsweise in der Veröffentlichung von S. Ultsch und H.G. Fritz in KUNSTSTOFFE 79 (1989), Nr. 10, Seite 1051 bis 1056, beschrieben. Die Pfropfung von Polypropylen mit Organosilan-Gruppen ist etwas schwieriger, da unter den üblichen Bedingungen, bei denen Polyethylen gepfropft werden kann, regelmäßig ein Abbau der Polymerkette von Polypropylen stattfindet. Ein Weg zur Pfropfung von Polypropylen und der Vermeidung dieser Probleme ist im Zusammenhang mit den Beispielen beschrieben.

Als Sauerstoffbarriere-Schicht eignen sich verschiedene, sauerstoffundurchlässige Materialien, unter denen hier jegliches Material verstanden wird, das zum einen einen niedrigen Sauerstoffpermeations-Koeffizienten P_{O_2} (vorzugsweise

$$P_{O_2} \leq 5 \left(\frac{cm^3 \cdot 100 \mu m}{m^2 \cdot 24 h \cdot bar} \right)$$

aufweist und mit den Organosilan- bzw. Silanol-Gruppen der gepfropften Polyolefine kovalent verknüpfbar ist.

Der Organosilan-Anteil in dem gepfropften Polyolefin beträgt vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-%, was völlig ausreichend ist für eine sichere Verbindung der Sauerstoffbarriere-Schicht mit der ersten Schicht (Grundkörper).

Bei der Herstellung wird im selben Extruderkopf das gepfropfte Polyolefin mit dem Material der Sauerstoffbarriere-Schicht unter Druck zusammengeführt und koextrudiert, so daß sich bereits beim Extrudieren ein inniger Kontakt des Sauerstoffbarriere-Schichtmaterials mit dem gepfropften Polyolefinmaterial der ersten Schicht ergibt.

Bei der Auswahl der Polyolefinmaterialien wird Rücksicht genommen auf die Einsatzzwecke der erhaltenen Formkörper, wobei beispielsweise Polyethylen als Polyolefin eine ausreichende Temperaturbeständigkeit für Anwendungszwecke im Temperaturbereich zwischen 40 und 70°C, beispielsweise bei der Verwendung als Rohre bei Fußbodenheizungen, liefert.

Ethylen-Propylen-Copolymere mit niedrigem Propylen-Anteil lassen sich genauso pfpfen wie Polyethylene, weisen jedoch gegenüber dem reinen Polyethylen-Homopolymer einen niedrigeren Elastizitätsmodul, d. h. eine reduzierte Biegesteifigkeit, auf, was die Verlegung daraus hergestellter Warmwasserrohre erleichtert.

Polypropylene eignen sich insbesondere als Ausgangsmaterialien für Formkörper, die beispielsweise als Rohre bei Solarkollektoren oder Gewächshausheizungen verwendet werden sollen, welche mit wesentlich höheren Temperaturen, beispielsweise 70 bis 80°C, arbeiten. Hier spielt der höhere Erweichungspunkt des Polypropylens eine entscheidende Rolle.

Bei der Auswahl der Organosilan-Gruppen für die Pfpfung des Polyolefins wird man eher auf das Vinyltrietoxysilan zurückgreifen, wenn die Rohren beispielsweise für den Transport von Trinkwasser oder allgemein im Lebensmittelbereich, eingesetzt werden sollen. Der Grund hierfür ist, daß bei der Hydrolysereaktion der ersten Schicht Ethanol anstelle von Methanol freigesetzt wird, was physiologisch unbedenklich ist.

Als Initiatoren für die Kettenaktivierung der Polyolefin-Makromoleküle werden vorzugsweise organische Peroxide (z. B. Dicumylperoxid, Dimethylhexanbutylperoxid) eingesetzt. Diese zerfallen unter Temperatureinwirkung ($160 \leq T_M \leq 240^\circ\text{C}$) zu

Peroxidradikalen. Letztere abstrahieren vom Polyethylen oder Polypropylen Wasserstoffatome, wodurch makromolekulare Kettenradikale entstehen, auf die die Organosilane unter Auflösung der Vinylgruppendifferenzierung aufgepfropft werden.

Bei der Auswahl des Agens zur Beschleunigung der Vernetzung der silangepfropften Polyolefin-Moleküle kann auf eine Vielzahl von Vernetzungsagenzien zurückgegriffen werden, jedoch werden bevorzugt als geeignetes Katalysatorsystem Organozinn-Verbindungen, wie z. B. DBTL, verwendet. Die für die Silanolbildung benötigten Wassermoleküle werden diffusionskontrolliert bereitgestellt.

An der Grenzfläche Grundkörper/Sauerstoffbarriere-Schicht bringt bereits das Sauerstoffbarriere-Schichtmaterial, das vorzugsweise EVAL ist und welches in nur schwach getrocknetem Zustand eingesetzt wird, ausreichend Wasseranteile mit, um die Hydrolyse der Trimethoxy- oder Triethoxysilan-Gruppen und damit die nachfolgende, als Kondensationsreaktion ablaufende kovalente Kopplung zwischen dem Polyolefin und dem EVAL einzuleiten. Die kovalente Verknüpfung der Silanol-Gruppen mit den OH-Gruppen des EVAL findet während dem Extrusionsvorgang unter Abspaltung von Wasser statt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerwerkstoffe einer jeden der vorgenannten Schichten kann neben den bereits beschriebenen Komponenten auch weitere Polymeranteile zur Verbesserung spezieller Eigenschaften enthalten. Darüber hinaus können die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerwerkstoffe weitere Additive, insbesondere Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe, Metallionendesaktivatoren, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls Weichmacher enthalten. Die Additive bzw. Zusätze an weiteren Polymerwerkstoffen werden entsprechend dem jeweiligen Verwendungszweck für den Formkörper ausgewählt.

Bei den bislang beschriebenen Formkörpern wurde über den Festigkeitsbeitrag der einzelnen Schichten keine Aussage getroffen. Bei einer Ausführungsform der Erfindung kann die erste Schicht aus Organosilan-gepfropftem Polyethylen als Trägerschicht ausgebildet werden, d. h. als eine Schicht, die im wesentlichen die mechanischen Eigenschaften des Formkörpers festlegt.

Durch die Vernetzungsreaktion des Organosilan-gepfropften Materials der ersten Schicht erhält man einen vom Vernetzungsgrad abhängigen Anstieg der Biegesteifigkeit des Formkörpers. In Fällen, in denen ein solcher Anstieg weniger wünschenswert ist, kann alternativ ein Teil der Trägerschicht aus einem ungepfropften Polyolefin gebildet werden, auf welchen dann die erste Schicht als weiterer Teil der Trägerschicht aus Organosilan-gepfropftem Polyolefin aufextrudiert wird, auf welche erste Schicht dann, wie zuvor beschrieben, die Sauerstoffbarriere-Schicht folgt.

Damit besteht die Möglichkeit, daß beispielsweise die innerste Schicht eines Hohlprofilformkörpers in Form eines Rohres eine Polyethylen-Schicht ist, auf welche eine Organosilan-gepfropfte Polyethylen-Schicht als erste Schicht folgt, welche wiederum kovalent mit der hierauf aufextrudierten Sauerstoffbarriere-Schicht verbunden ist. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, daß geringere Anteile des Polyolefins einer Organosilan-Pfpfung unterzogen werden müssen. Die innerste Schicht wird später im allgemeinen elektronenstrahlvernetzt. Der E-Modul wächst dabei weniger stark an als im Falle der Silanvernetzung. Über die Wahl der Anteile von ungepfropftem Polyolefin an der Trägerschicht läßt sich in einfacher Weise das mechanische Eigenschaftsprofil des Formkörpers variieren.

Bei den Sauerstoffbarriere-Schichten, insbesondere denen aus EVAL, die aufgrund der Materialstruktur ein hygroskopisches Verhalten aufweisen, wurde festgestellt, daß im Laufe der Zeit die Sauerstoffdiffusion aufgrund der Wasseraufnahme zunimmt, so daß die Sauerstoffbarriere-Schicht ihre Wirksamkeit im Laufe der Zeit, zumindest teilweise, einbüßt was für einige Anwendungsfälle nachteilig ist.

Eine langfristige Abhilfe kann hier eine Sperrschicht als Feuchtigkeitsbarriere schaffen, welche den Zutritt unerwünschter Feuchtigkeitsanteile zu der Sauerstoffbarriere-Schicht verhindert. Eine Sperrschicht als Feuchtigkeitsbarriere läßt sich insbesondere aus einem Organosilan-gepfropften Polypropylen herstellen, welches bevorzugt auf die Sauerstoffbarriere-Schicht aufextrudiert wird. Auch hier ist bevorzugt, diese Schicht wieder

gleichzeitig mit den anderen Schichten zu koextrudieren. Eine kovalente Verknüpfung der Organosilangepfropften Polypropylen-Sperrschicht mit dem EVAL-Material erfolgt, wie zuvor beschrieben, im Hinblick auf die erste Schicht und die Sauerstoffbarriere-Schicht. D.h. auch hier reicht der Wassergehalt der Sauerstoffbarriere-Schicht, der natürlicherweise in dem EVAL-Material vorhanden ist, aus, um die Hydrolyse der Trimethoxy- bzw. Triethoxy-Gruppen einzuleiten und somit eine kovalente Bindung zwischen dem EVAL-Material und dem Organosilan-gepfropften Polypropylen in Gang zu bringen.

Die Formkörper der vorbeschriebenen Art eignen sich insbesondere als Kunststoffrohre in Heizungssystemen, und zwar, je nach verwendetem Material für die erste Schicht bzw. die Trägerschicht, für Niedertemperaturheizungen oder Hochtemperaturheizungen. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß geschaffenen Formkörper als Rohre in Trinkwassernetzen vorteilhaft einsetzbar.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers der oben beschriebenen Art und zeichnet sich dadurch aus, daß die Schmelzeströme der Materialien für die erste Schicht und die Sauerstoffbarriere-Schicht bzw. für die Trägerschicht und die Sperrschicht in einem Wendelverteiler-Coextrusionswerkzeug zusammengeführt und unter einem Druck von ca. 10 bis ca. 300 bar, vorzugsweise maximal ca. 200 bar, in engem Kontakt der Schichtmaterialien miteinander koextrudiert werden. Der Druck am Werkzeugaustritt entspricht dem Umgebungsdruck.

Die Zusammenführungstemperaturen für die Polyethylen-Materialien und Polyethylen/Propylen-Copolymere betragen vorzugsweise ca. 180 bis ca. 230°C, vorzugsweise 195 bis 220°C, für die Polypropylen-Materialien beträgt die Zusammenführungstemperatur ca. 190 bis ca. 240°C, vorzugsweise 200 bis 230°C, und für die Sauerstoffsperrschicht-Materialien aus EVAL ca. 170 bis 240°C, vorzugsweise ca. 190 bis 230°C.

Die Kontaktzeit der coextrudierten Schichten auf den vorstehend genannten Masstemperaturen beträgt einige Sekunden bis ca. 1 Minute, vorzugsweise ca. 5 Sekunden bis ca. 40 Sekunden. Mit dem Einlaufen des Koextrudats in eine Kalibriervorrichtung erfolgt eine spontane Extrudatabkühlung, die Kondensationsreaktion kommt zum Erliegen.

Das EVAL-Material wird vorzugsweise in einem schwach vorgetrockneten Zustand eingesetzt, so daß sein Feuchtigkeitsgehalt im Bereich von ca. 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,5 Gew.-%, bezogen auf das EVAL-Material, liegt. Damit wird für die Silanolbildung (\rightarrow Hydrolysereaktion) in den Organosilan-Molekülen ausreichend Reaktionswasser zur Verfügung gestellt, um innerhalb der bei einer industriellen Produktion zur Verfügung stehenden Zeiten zu einer hinreichend festen kovalenten Verknüpfung der Sauerstoffbarriere-Schicht mit der darunterliegenden ersten Schicht bzw. einer gegebenenfalls darüber extrudierten Feuchtigkeitsperrschicht zu kommen. Bei dieser als Kondensationsreaktion ablaufenden kovalenten Kopplung von EVAL und dem silangepfropften Polyolefin werden Wassermoleküle frei, welche wiederum für die Hydrolyse zur Verfügung stehen.

Für die Bereitstellung der gepfropften Polyolefin-Materialien können zwei Wege beschritten werden.

Zunächst können die gepfropften Polyolefin-Materialien getrennt von dem Herstellungsverfahren der Formkörper gepfropft und bereitgestellt werden und bereits als gepfropftes Material in den Extruder zur Herstellung des Formkörpers eingespeist werden.

Alternativ kann die Pfropfung der Polyolefine mit Organosilanen innerhalb dem eigentlichen Herstellungsprozeß erfolgen, d. h. der Formkörper wird in einem echten Einstufenprozeß hergestellt. Hierbei werden die Polyolefin-Komponenten durch Zugabe von Radikalspendern, insbesondere organischen Peroxiden, und durch die Zugabe von Organosilanen, insbesondere Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan, im Extruder silangepfropft.

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand der Beispiele und der Zeichnung noch näher erläutert. Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1a eine Schnittansicht eines erfindungsgemäßen Formkörpers in Form eines Heizungsrohres;

Fig. 1b eine Schnittansicht eines erfindungsgemäßen Formkörpers in Form eines Heizungsrohres;

Fig. 2 eine weitere Ausführungsform eines Heizungsrohres in Schnittansicht;

Fig. 3 eine schematische Darstellung eines einstufigen Herstellungsverfahrens für den erfindungsgemäßen Formkörper;

Fig. 4 eine schematische Darstellung eines einstufigen Herstellungsverfahrens für einen weiteren erfindungsgemäßen Formkörper;

Fig. 5 eine schematische Darstellung eines einstufigen Herstellungsverfahrens für den erfindungsgemäßen Formkörper gemäß Fig. 1; und

Fig. 6 eine schematische Darstellung eines einstufigen Herstellungsverfahrens für den erfindungsgemäßen Formkörper gemäß Fig. 2.

Fig. 1a zeigt einen mit dem Bezugszeichen 10 versehenen erfindungsgemäßen Formkörper in Form eines Heißwasserrohres, welches aus einer ersten Schicht 12 aus Organosilan-gepfropftem Polyethylen und einer Sauerstoffbarriere-Schicht 14 aus mit der ersten Schicht 12 kovalent verbundenem EVAL-Material besteht.

Fig. 1b zeigt das Rohr aus Fig. 1a mit einer äußeren Feuchtigkeitsperrschicht 16 aus Organosilan-gepfropften Polypropylen, welches die darunterliegende Sauerstoffbarriere-Schicht 14 gegen Feuchtigkeit schützt und so deren Sauerstoffbarriere-Eigenschaft über die Lebensdauer des Rohrs 15 konstant erhält.

Beispielhafte Schichtdicken der einzelnen Schichten sind wie folgt:

Erste Schicht 12:	1,5—3,0 mm, vorzugsweise 1,8—2,4 mm
Sauerstoffbarriere-Schicht 14:	50—140 µm, vorzugsweise 70—100 µm
Feuchtigkeitsperrschicht 16:	50—150 µm, vorzugsweise 70—120 µm

Die an das Heizungswasserrohr 10 bzw. 15 gestellten Anforderungen hinsichtlich der mechanischen Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit werden von dem sogenannten Grundrohr bzw. der ersten Schicht 12 erbracht, welche den Großteil des Rohrquerschnitts bildet. Der Schichtaufbau, wie er in den Fig. 1a und 1b dargestellt ist, entspricht in den Verhältnissen der Dicken der einzelnen Schichten nicht den tatsächlichen Werten, und die gewählte Darstellung dient lediglich der Verdeutlichung des Schichtaufbaus.

Das nötige Eigenschaftsniveau wird von dem als Grundwerkstoff überwiegend verwendeten High-Density-Polyethylen bei korrekt eingestelltem Vernetzungsgrad in vollem Maß erreicht. Insbesondere ist darauf zu achten, daß einerseits der Vernetzungsgrad hoch genug ist (Gelgehalt > 65%), um beispielsweise die im Zeitstandinnendruckversuch bei erhöhter Temperatur (gemäß DIN 16 894 ff.) nachzuweisenden Standzeiten zu erreichen, aber andererseits nicht zu hoch ist (Gelgehalt je nach Anwendungsfall und Polyolefintyp vorzugsweise $\leq 75\%$), da seine Erhöhung stets mit einer Zunahme des Elastizitätsmoduls einhergeht.

Letzteres ist insofern unerwünscht, als dann der kritische Biegeradius, bei dem das Rohr zu knicken und somit der für die Durchströmung zur Verfügung stehende Querschnitt sich zu verengen beginnt, erhöht wird. Dies bedeutet, daß die Rohre problemlos nurmehr mit größeren Biegeradien verlegt werden können.

Letzteres hat zur Folge, daß Verlegehilfen, wie sie beispielsweise im Bodenbeheizungsbereich eingesetzt werden, angepaßt bzw. neu dimensioniert werden müßten.

Weiterhin würde bei der Erhöhung des Biegeradius auch die maximal zu erreichende flächenspezifische Verlegedichte und damit die flächenspezifische Heizdichte absinken, was aus industrieller Sicht inakzeptabel ist. Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen silanvernetzten bzw. -vernetzten High-Density-Polyethylen-Grundrohres ist eine hinreichende Formstabilität unterhalb einer Temperatur von ca. 70°C erreichbar. Der anzustrebende Gelgehalt des Grundrohres sollte ca. 72 bis ca. 74% betragen.

Zum Schutz der im Heizkreislauf eingesetzten Armaturen vor Korrosion, was insbesondere bei Wärmeträgertemperaturen von bis zu 70°C wichtig ist, ist die Anreicherung des Heizmediums mit eindiffundiertem Sauerstoff zu vermeiden. Dies gelingt durch die Sauerstoffbarriere-Schicht 14, welche aus Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVAL) hergestellt ist. Insbesondere kommen EVAL-Typen mit VAL-Gehalten zwischen 25 und 68 Mol% zum Einsatz. Um die anhaltende Sperrwirkung gegenüber einer Sauerstoffdiffusion bei der Sauerstoffbarriere-Schicht 14 aufrecht zu erhalten, muß die Schicht 14 wiederum gegenüber Feuchtigkeit geschützt werden, da ansonsten die Barriereeigenschaften mit steigendem Feuchtegehalt sehr stark absinken. Dies ist besonders problematisch aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft des EVAL-Materials. Zu diesem Zweck dient die weitere, Feuchtigkeit sperrende Sperrschicht 16 aus Organosilan-vernetztem Polypropylen.

Dieses mehrschichtige Rohr läßt sich insbesondere vorteilhaft mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren produzieren, da aufgrund der spezifischen Materialauswahl für die einzelnen Schichten auf die bisher benötigten Primer-Schichten verzichtet werden kann. Außerdem kann auf andere, von der Elektronenstrahlvernetzung verschiedene Vernetzungsverfahren zurückgegriffen werden, nämlich auf die Vernetzung der Polyolefine mittels Organosilanen über Si—O—Si-Brücken.

Fig. 2 zeigt ein modifiziertes Warmwasserrohr 17, bei dem ein Teil des sogenannten Grundrohrs aus ungepfropftem High-Density-Polyethylen als Trägerschicht 18 hergestellt ist, auf welche eine dünnere, erste Schicht 12 aus Organosilan-gepfropftem High-Density-Polyethylen aufgebracht ist. Um denselben Effekt bezüglich der Sperrwirkung gegenüber eindiffundierendem Sauerstoff zu erzielen, werden in gleicher Weise, wie in Fig. 1a und b gezeigt und im Zusammenhang mit diesen beschrieben, die Sauerstoffbarriere-Schicht 14 und die Feuchtigkeitssper-Schicht 16 aufgebracht. Auch hier wird wiederum bevorzugt das Einstufen-Herstellungsverfahren verwendet, was im folgenden im einzelnen noch beschrieben werden wird.

Die zuvor mehrfach erwähnte Pfpfropfung von Polypropylen mit Organosilan-Molekülen gelingt ohne nennenswerten Abbau der Polymer-Kette bei Einhaltung folgender Parameter:

Bezogen auf den Polypropylen-Massenstrom wird in einem reaktiven Aufbereitungsprozeß 0,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die Polypropylen-Masse, an Vinyltrimethoxysilan (VTMOS) vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 2,5 Gew.-% eingesetzt. Als Initiator wird ein Peroxid im Masseverhältnis VTMOS:Peroxid von 5 : 1 bis 60 : 1, vorzugsweise 10 : 1 bis 50 : 1, verwendet. Darüber hinaus wird in der Reaktionsmischung monomeres Styrol im Mol-Verhältnis VTMOS : Styrol von 0,1 bis 1,0 zugesetzt. Schließlich wird noch ein Katalysator, wie z. B. Dibutylzinndilaurat in einer Dosierung von 0,01 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf den Polypropylen-Massenstrom, zudosiert.

Mit dieser Art der Pfpfropfung von Polypropylen läßt sich das Polypropylen funktionalisieren, wobei das unpolare Polypropylen durch das Aufpfropfen reaktiver monomerer Substanzen, welche polare Gruppen enthalten, so modifiziert wird, daß sein potentiell Einsatzgebiet beträchtlich erweitert wird, wie im vorliegenden Fall zur Verwendung von Rohrschichten, welche direkt und kovalent mit EVAL-Material gekoppelt werden können. Derartige Pfpfropfpolymerisate lassen sich aufgrund ihres veränderten physiko-chemischen Eigenschaftsprofil auch als Blendkomponenten oder als sogenannte Kompatibilizer bei der Herstellung von Polymer-Legierungen sowie als Matrixwerkstoffe mit der Fähigkeit einer intensiveren Füll- bzw. Verstärkungstoffeinbindung einsetzen. Vielfach führen die aufgepfropften Monomerbausteine über ihre polaren Gruppen zu erhöhten Adhäsionskräften zwischen Pfpfropfpolymerisat und metallischen Oberflächen oder Dekorschichten.

In anderem Zusammenhang als dem vorliegenden kann eine Polypropylen-Pfpfropfung mit Maleinsäureanhydrid, im folgenden kurz MAH genannt, von Vorteil sein. Das MAH stellt für die radikalisch initiierte Funktionalisierung von Polypropylen ein außerordentlich effizientes Kopplungsmolekül dar. In Verbindung mit der Pfpfropungsreaktion werden folgende Veränderungen beobachtet:

Mit wachsenden MAH- und Peroxidzugabemengen steigt der resultierende MFI-Wert (melt flow index) überproportional an, während die effektive MAH-Pfpfropfrate (g-MAH) mit ca. 50 Mol% des eingesetzten MAH annähernd konstant bleibt (Zur Bestimmung der MAH-Pfpfropfrate vgl. Macromol. Symp. 83, 93—113 (1994)).

Die durch Radikalangriff initiierte Kettenspaltung (sogenannte β -Scission) bedingt einen ausgeprägten Abfall

der Nullviskosität über zwei Zehnerpotenzen, dem direkt eine Molmassereduktion zuordenbar ist. Mit dieser geht bei derartigen Abbauprozessen eine Einengung der Molmassenverteilung einher. GPC-Messungen bestätigen dies. Man beobachtet, daß insbesondere die Zahl der langkettigen Moleküle reduziert wird, während sich im niedermolekularen Bereich kaum Veränderungen ergeben. Die mechanischen Grundeigenschaften solcher

Pfropfpolymerisate verschlechtern sich als Folge von Kettenbrüchen.

Eine Zurückdrängung dieser nachteiligen Effekte läßt sich durch die Einführung von Charge-Transfer-Komplexen (CTC) erreichen. Maleinsäureanhydrid als ausgeprägter Elektronen-Akzeptor kann mit einem entsprechenden Elektronendonator solche Charge-Transfer-Komplexe bilden. Durch eine erhöhte Elektronendichte in der Nähe der MAH-Doppelbindung wird deren Radikalreaktivität gesteigert, während die Anwesenheit des Elektronendonators gleichzeitig die Polypropylen-Makroradikalbildung vermindert. Die Zugabe monomeren Styrols als Rezepturkomponente und Elektronendonator ermöglicht deutlich höhere MAH-Pfropfraten unter gleichzeitiger Verringerung des Polypropylen-Kettenabbaus. Eine vollständige Polypropylen-degradation ist damit aber nicht unterbindbar. Eine Steigerung des Peroxidanteils erhöht die effektiv gekoppelte MAH-Menge, gleichzeitig wächst aber auch der MFI-Wert an.

Die Gegenwart des Styrols steigert die Initiatorwirksamkeit und begünstigt gleichzeitig die Pfropfungsreaktion des MAH. Maleinsäureanhydrid und Styrol können nun aber unter Radikaleinwirkung auch alternierende Copolymerisatsequenzen mit MAH-Endgruppen bilden, welche seitenkettenartig auf die Polypropylen-Hauptkette aufgepfropft werden. In solchen Seitenästen fixierte MAH-Moleküle können aufgrund sterischer Hinderung oder Hemmung und/oder Elektronenwechselwirkungen mit den Styrolmolekülen nicht in äquivalenter Weise als Kopplungsglieder fungieren. Die ermittelten MAH-Pfropfraten erlauben demnach nicht immer eine eindeutige Aussage über das Potential der generierten Pfropfpolymerisate.

Im Gegensatz zu der MAH-Pfropfungsreaktion des Polypropylen läßt sich die zuerst beschriebene Pfropfung mit Organosilanen bei Polypropylen-Homopolymeren und -Copolymeren mit der vorgenannten Rezeptur durchführen, ohne daß eine nennenswerte Molmassereduktion eintritt. Damit bleibt auch das Eigenschaftsprofil des Polypropylen weitestgehend erhalten.

Für den hydrolytischen Abbau der Silicium-funktionellen Gruppen zu Silanolen werden Wassermoleküle benötigt, welche diffusionskontrolliert bereitgestellt werden können. Da Polypropylen gegenüber Wasser herausragende Barriere-Eigenschaften besitzt, tritt vordergründig eine Anvernetzung von Randschichten auf, welche die Wasser-Diffusionsraten weiter reduzieren. In die Formulierung eingebrachte Wassermolekülsponder helfen dieses Problem zu verringern. Diese Art der Polypropylen-Funktionalisierung kann in Verbindung mit der als Zwei-Stufenprozeß durchgeführten Polypropylen-Schaumfolienextrusion noch erheblich an Bedeutung gewinnen. Die zuvor beschriebene Pfropfpolymerisation von Polypropylen-Homo- und -Copolymeren hat gegenüber der vorliegenden Erfindung, die sich mit mehrschichtigen Formkörpern beschäftigt, eigenständige Qualität, auch wenn Organosilangepfropftes Polypropylen in der vorliegenden Erfindung mehrfach als ein bevorzugtes Organosilan-gepfropftes Polymermaterial zum Einsatz kommt.

Im folgenden wird anhand der Blockdiagramme der Fig. 3 bis 6 das Herstellungsverfahren der verschiedenen mehrschichtigen Formkörper noch näher erläutert.

Fig. 3 zeigt schematisch eine Anordnung der Einzelbestandteile einer Produktionsanlage eines erfindungsgemäßen Formkörpers gemäß Fig. 1a, bei dem ein Zweischnellenknetter 20 mit großer Verfahrensteillänge als zentrales Aggregat verwendet wird. Über eine gravimetrische Feststoffdosiervorrichtung 22 wird High-Density-Polyethylen in den Zweischnellenknetter eingeführt und plastifiziert. Nachfolgend wird über eine gravimetrische Flüssigdosiervorrichtung 24 das für die Organosilan-Pfropfung erforderliche Organosilan, ein die Pfropfungsreaktion initiiierendes Peroxid sowie ein Katalysator für diese Reaktion (vorzugsweise DBTL) in den Zweischnellenknetter eindosiert.

Kurz vor den Schnellenenden wird über einen Entgasungsschacht 26 eine Vakuumpumpe zur Schmelzeentgasung angekoppelt. Der Zweischnellenknetter 20 speist die Schmelze abgangseitig in ein Coextrusionswerkzeug 28, welches eine Zuspeseöffnung 30 für einen Einschnellenextruder bzw. für das Barrierschichtmaterial aufweist. Der Einwellenextruder mit vorzugsweise genuteter Einzugszone 32 erhält über einen Einfülltrichter 34 das EVAL-Material zugeführt, welches innerhalb des Extruders erschmolzen und dem Coextrusionswerkzeug 28 über die Zuspeseöffnung 30 zugeführt wird.

Das Coextrusionswerkzeug 28, welches mit Wendelverteilersystemen bestückt sein kann, formt ein integrales Rohr aus einer ersten Schicht, welche aus Organosilan-gepfropftem High-Density-Polyethylen und einer unmittelbar darauf aufgetragenen Sauerstoffbarrierschicht aus EVAL-Material besteht. Das erzeugte Rohr wird innerhalb einer Kalibriervorrichtung 36 unter gleichzeitiger Abkühlung auf die Nennabmessungen gebracht.

Die erste Schicht 12, die das Grundrohr bildet, wird also aus silanvernetzbaarem Polyethylen (High-Density-Typ) gefertigt. Der wesentliche Vorteil der vorliegenden Technologie besteht in der Möglichkeit, die Pfropfung und die Vernetzung in zwei zeitlich getrennten Schritten durchzuführen. Im ersten Schritt wird das Pfropfungsmolekül auf das zu vernetzende Polymer aufgebracht. Nach dem Coextrusionsprozeß wird in einem zweiten, nicht zwangsweise direkt anschließenden Schritt die Vernetzung vollzogen. Die Eigenschaften des bereits gepfropften, aber noch nicht vernetzten Polyolefins nehmen eine Schlüsselposition im eigentlichen Beschichtungsprozeß ein, der später genauer beschrieben wird.

Im primären Aufbereitungsschritt werden im Zweischnellenknetter 20 Organosilan-Moleküle auf die Polyethylen-Ketten aufgepfropft, um so eine nachgeschaltete Vernetzung über eben diese Molekül-Gruppen durchführen zu können. Dazu wird eine Pfropfungslösung aus Vinyltrimethoxysilan (VTMOS), einem Peroxid und einem Katalysator in die plastifizierte PE-Schmelze am Einlaß 24 injiziert. Dabei wird bevorzugt das DHBP-Peroxid eingesetzt:

2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid (DHBP)

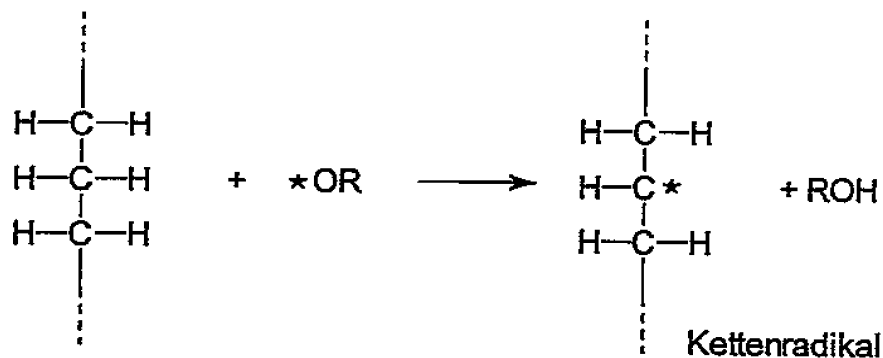
Der eigentliche Pfropfungsschritt beginnt mit dem thermisch initiierten Peroxid-Zerfall. Die dort entstehen-

den Radikale übertragen die Radikalfunktion auf die Polymerketten.

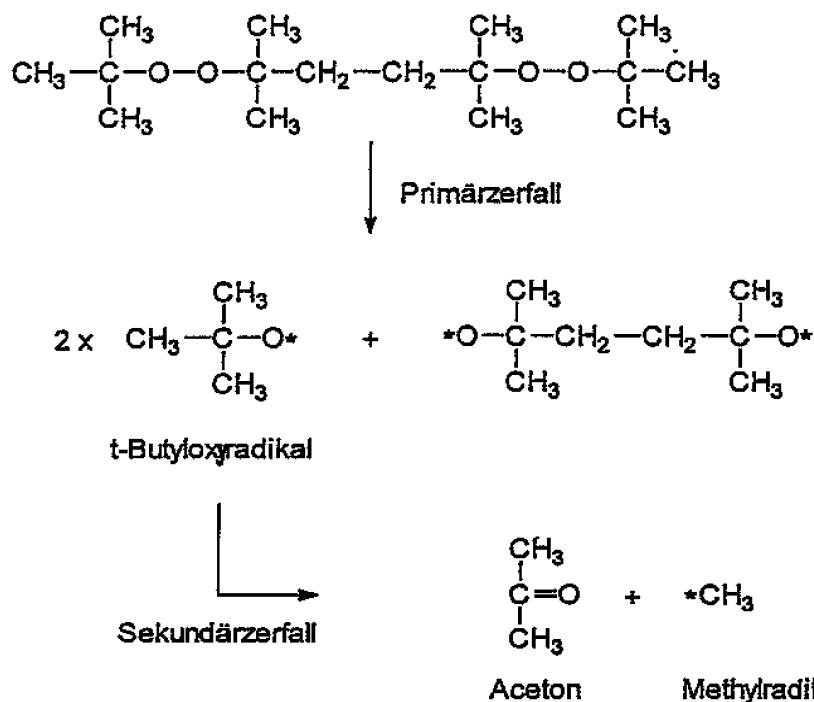
Thermisch initiiertes Zerfall



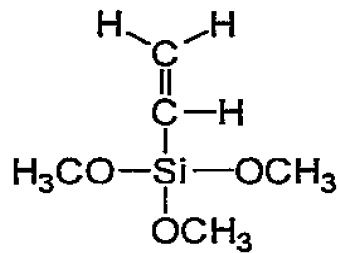
Kettenaktivierung



Im konkreten Fall des DHBP sieht die Zerfallsreaktion folgendermaßen aus:

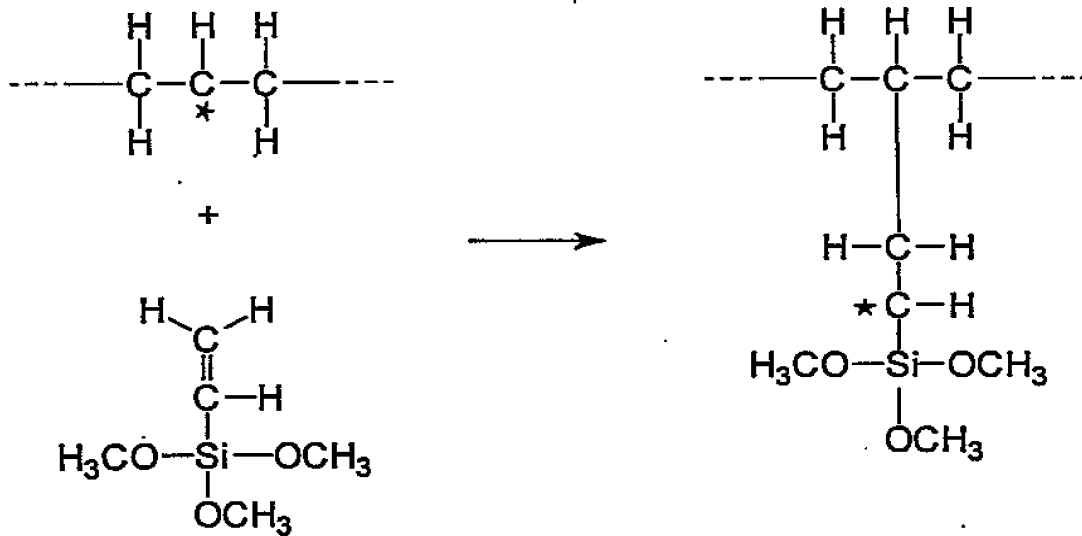


Die begrenzte Verfahrensteillänge des Aufbereitungsaggregates, d. h. des Zweischnellenkneters 20, erfordert eine hohe Reaktivität der eingesetzten Komponenten. Das anschließend dargestellte Vinyltrimethoxysilan erfüllt diese Forderungen (in ähnlicher Weise läßt sich auch Vinyltriethoxysilan einsetzen).



Der Pfropfungsschritt verläuft wie folgt:

Polymerkette

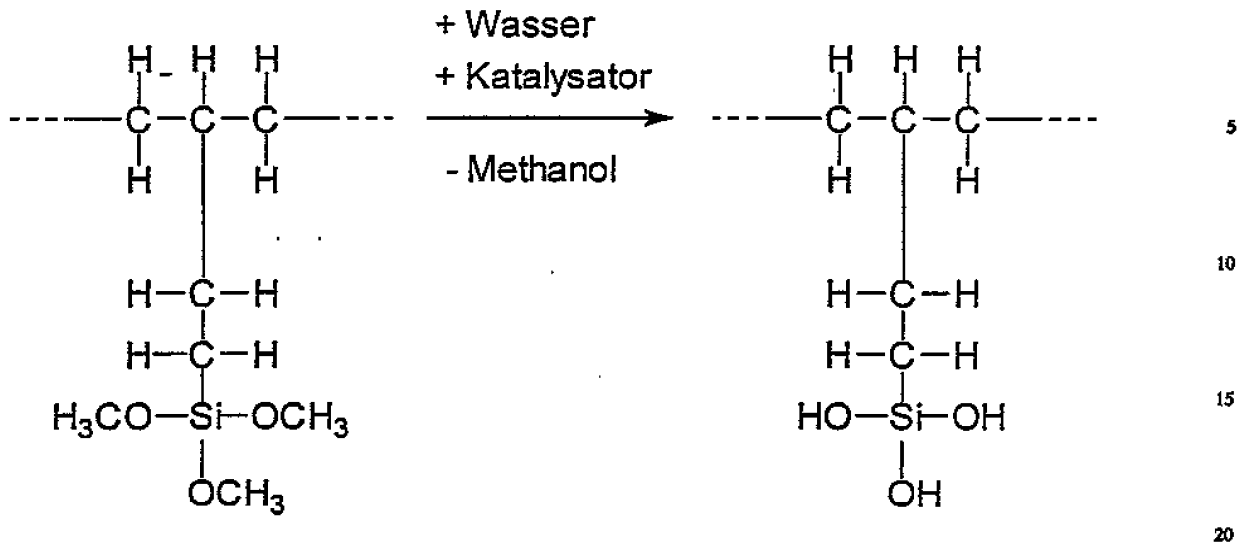


Vinyltrimethoxysilan (VTMOS)

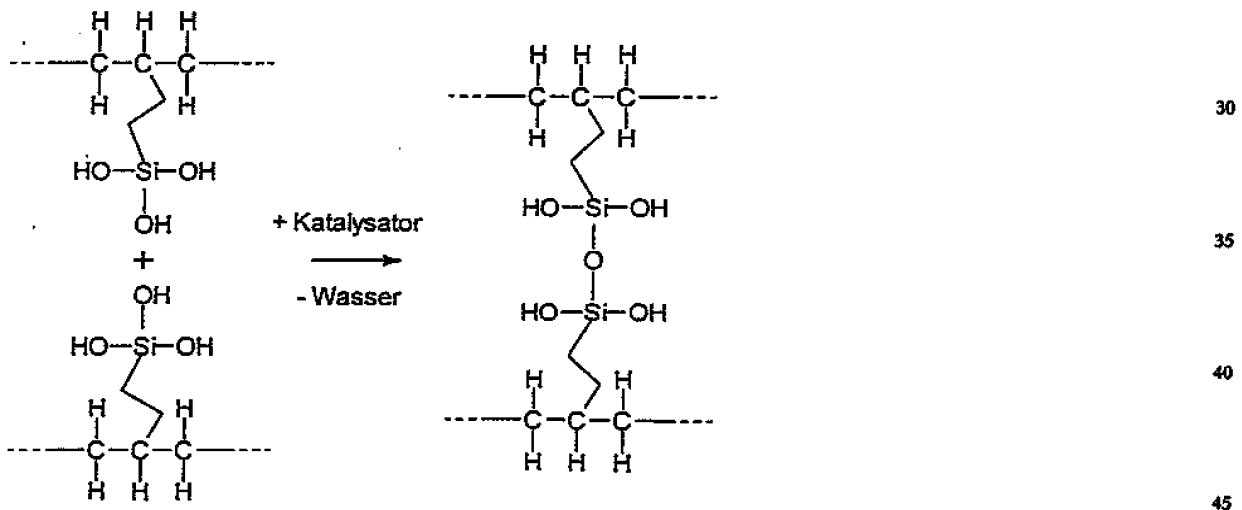
Pfropfpolymerisat

Im Anschluß an den Pfropfungsschritt wird das gepfropfte Plastifikat einem mit Wendelverteilersystemen bestückten Coextrusionswerkzeug 28 zugeführt, in welchem Formgebung und Beschichtung mit der Sauerstoffbarrierschicht aus EVAL in einem Schritt erfolgen.

Zeitlich getrennt und somit erst im Festzustand erfolgt die Initiierung der Vernetzung und die Vernetzungsreaktion (\rightarrow Kondensationsreaktion) selbst. Hierzu wird in der Regel das bereits auf Trommeln gezogene Rohr in einen Warm-Wasserkreislauf geschaltet und stetig durchspült. Hierbei wird seine Vernetzung angeregt durch die Hydrolyse der Methoxy- bzw. Ethoxy-Gruppen:



Durch die abschließende Kondensation benachbarter Silanol-Gruppen bilden sich hauptvalente Si—O—Si-Brücken, wodurch eine dreidimensionale Netzwerkstruktur entsteht. Das freigesetzte Wasser katalysiert wiederum die Hydrolyse-reaktion an noch nicht umgesetzten Trimethoxy- oder Triethoxy-Gruppen.

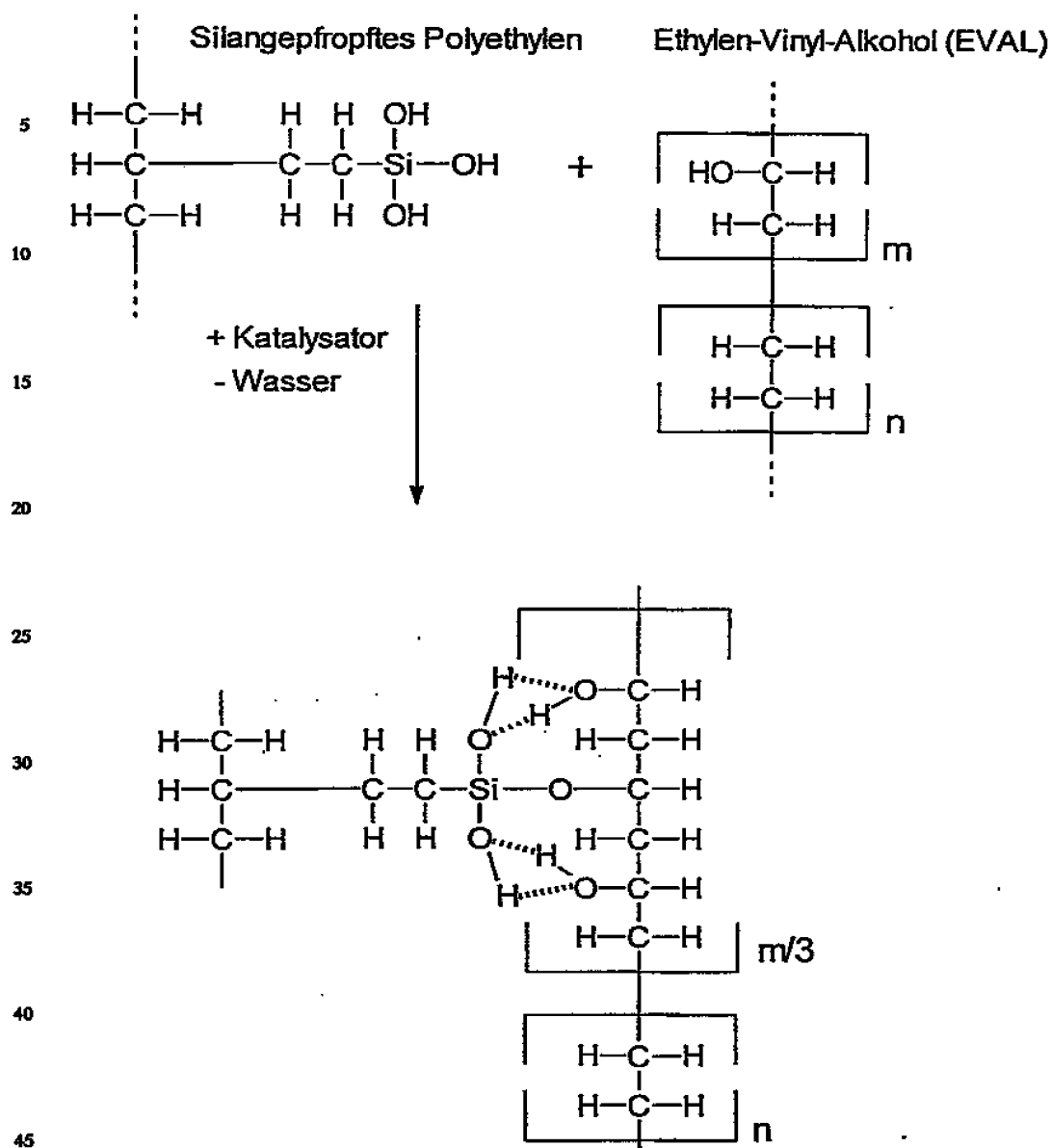


Wie bereits oben erwähnt, wird das Werkstoffeigenschaftenprofil des vernetzten Polyethylens hauptsächlich durch den Vernetzungsgrad bzw. den Gelgehalt der ersten Schicht bestimmt. Dieser kann durch qualifizierte Rezeptierung sehr genau eingestellt werden.

Der wesentliche Unterschied des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. des erfindungsgemäßen Aufbaus der Formkörper gegenüber dem Stand der Technik liegt in dem nachfolgend beschriebenen Beschichtungskonzept. Die bisher übliche Beschichtung mit funktionellen Schichten wurde unter Zuhilfenahme von sogenannten Primer- oder Haftvermittlersystemen durchgeführt, welche die Aufgabe haben, die innige Verbindung der einzelnen Schichten von an sich unverträglichen Polymerwerkstoffen miteinander zu gewährleisten. Eine Unverträglichkeit zwischen zwei Schichten ist oft durch ihren unterschiedlichen molekularen Aufbau gegeben. Aufgrund der Unverträglichkeit des unpolaren Polyethylens mit dem polaren EVAL waren dauerhafte Coextrudate nicht ohne Haftvermittlerschichten herstellbar.

Das erfindungsgemäße Konzept benutzt nun die durch die Pfropfungsreaktion realisierte Ausstattung der Polyethylenmakromoleküle mit polaren und reaktiven Organosilan-Gruppen gepfropften Organosilan-Gruppen. Ein so modifiziertes High-Density-Polyethylen bietet einem EVAL-Makromolekül die Möglichkeit zum Aufbau einer hauptvalenten Bindung zum Polyethylenmakromolekül.

Diese kovalente Kopplung der beiden Schichten, d. h. der ersten Schicht und der Sauerstoffbarriereschicht aus EVAL, erfolgt in einer Kondensationsreaktion. Der Reaktionsmechanismus stellt sich wie folgt dar:



Die resultierenden Si—O—C-Querverbindungen weisen zwar aufgrund der Asymmetrie nicht die Stabilität der bei der später durchzuführenden Polyethylenvernetzung des Grundmaterials entstehenden Si—O—Si-Bindungen auf, sie reichen jedoch aus, um die innige Verbindung der ersten Schicht mit der Sauerstoffbarrierschicht zu gewährleisten.

Hauptsächliche Einflußparameter sind bei der Ausbildung dieser kovalenten Verbindung der Feuchtegehalt des EVAL, der bei der Silan-Pfropfung eingesetzte Katalysatoranteil, die Massezulauftemperaturen der Schmelzen in das Coextrusionswerkzeug sowie die Kontaktzeit vom Zusammenfluß der Einzelschichten bis zum Eintritt des Mehrschichtextrudats in den Kalibrator und den damit verbundenen Reaktionsabbruch durch die rasche Abkühlung der dünnwandigen Funktionsschichten.

Ausgehend von dem Basisaufbau einer Herstanlage gemäß Fig. 3, welche gleichzeitig den Basisaufbau für die erfindungsgemäßen Formkörper liefert, nämlich die erste Schicht aus einem Organosilan-gepfropften Polyolefin mit einer Sauerstoffbarrierschicht unter kovalenter Bindung der Schichten aneinander, kann nun zur Erzielung weiterer Vorteile variiert werden.

Fig. 4 zeigt in diesem Zusammenhang einen Aufbau, bei dem ein Einschnckenextruder 40 mit High-Density-Polyethylen über einen Einfülltrichter 42 gespeist wird. Die High-Density-Polyethylen-Schmelze wird abgangseitig einem Coextrusionswerkzeug 44 zugeführt, in welchem dann aus dem High-Density-Polyethylen eine Teilträgerschicht für das herzustellende Rohr gebildet wird.

In einem Zweischneckenknetter 46, dem über eine Feststoffdosiervorrichtung 48 High-Density-Polyethylen zugeführt wird und der nachfolgend über eine Flüssigdosiervorrichtung 50 das zur Silan-Pfropfung benötigte Organosilan, Peroxid und Katalysator zudosiert erhält, wird ein Organosilan-gepfropftes Polyethylen hergestellt, welches über eine Entgasungsöffnung 52 des Zweischneckenkneters entgast und in schmelzflüssigem

Zustand dem Drei-Schicht-Coextrusionswerkzeug 44 zugeführt wird.

Das in dem Zweischneckenknetter 46 gebildete, Organosilangepfropfte High-Density-Polyethylen dient zur Bildung der ersten Schicht als weitere Teilträgerschicht des ungepfropften High-Density-Polyethyliens.

Als Sauerstoffbarriereschicht wird in einem weiteren Einschnellenextruder 54, dem über einen Fülltrichter 56 EVAL-Material zugeführt wird, eine EVAL-Schmelze erzeugt und dem Drei-Schichtcoextrusionswerkzeug 44 als äußerste Schicht, d. h. als Sauerstoffbarriereschicht, zugeführt.

Die Extrusion des Rohres und die Weiterbehandlung unterscheidet sich im Prinzip nicht von dem Vorgehen gemäß Fig. 3. Im vorliegenden Fall wird jedoch ein Rohr erhalten, bei dem der typische Anstieg des E-Moduls aufgrund der Silanvernetzung in der Trägerschicht des Rohres vermieden wird. Der Drei-Schichtwendelverteilerkopf als Coextrusionswerkzeug 44 bildet eine Schicht aus High-Density-Polyethylen, das in seinen Eigenschaften unverändert bleibt, auf das eine Schicht aus gepfropftem Polyethylen als erste Schicht aufextrudiert wird. Diese erste Schicht wird wiederum von einer EVAL-Schicht als Sauerstoffbarriereschicht umschlossen. Im Anschluß daran kann dieses Rohr einer Elektronenstrahlbehandlung unterzogen werden, wodurch auch der ungepfropfte Teil der Trägerschicht vernetzt wird. Die PE-Schichten sind von Haus aus kompatibel. Die Kopplung der Polyethylenmittelschicht (erste Schicht) und der Sauerstoffbarriereschicht erfolgt, wie oben beschrieben, bereits im Werkzeug.

Das so hergestellte Rohr wird einen geringeren E-Modul aufweisen als das zuvor beschriebene Rohr.

Der Einschnellenextruder 54 weist wieder bevorzugt eine genutete Einzugszone auf. Dasselbe gilt für den Einschnellenextruder 40.

Aus der Forderung nach langzeitkonstanter Sauerstoffdichtheit ergibt sich eine weitere Modifikation des Herstellungsverfahrens bzw. des erfindungsgemäßen Formkörpers, was im Zusammenhang mit Fig. 5 im folgenden beschrieben wird.

Diese Modifikation stellt eine Modifikation ausgehend von der in Fig. 3 beschriebenen Anordnung dar, weshalb dieselben Bezugszeichen wie in Fig. 3 verwendet werden, soweit es um dieselben Anlagenteile geht. Auf den Grundaufbau aus dem Zweischneckenknetter 20 und dem Einschnellenextruder 32 für das EVAL-Material wird an dieser Stelle zur Vermeidung von Wiederholungen verzichtet. Der Unterschied gegenüber der Anlage gemäß Fig. 3 besteht darin, daß anstelle des Zweischichtcoextrusionswerkzeugs 28 ein Drei-Schichtcoextrusionswerkzeug 58 verwendet wird, dem die silangepfropfte Polyethylenschmelze aus dem Extruder 20 zur Bildung einer ersten Schicht sowie das EVAL-Material in schmelzflüssigem Zustand aus dem Extruder 32 zur Bildung der Sauerstoffbarriereschicht zugeführt werden.

Über eine dritte Zulauföffnung des Coextrusionswerkzeugs 58 erfolgt die Zudosierung von schmelzflüssigem, silangepfropftem Polypropylen. Dies geschieht anlagentechnisch gesehen in ähnlicher Weise wie die Herstellung von Organosilan-gepfropftem Polyethylen, nämlich mittels eines Zweischneckenkneters 60, bei dem über eine Feststoffdosiervorrichtung 62 Polypropylen eingespeist wird und nachfolgend über eine Flüssigdosiervorrichtung 64 das zu pfropfende Organosilan, ein Peroxid sowie ein Katalysator und der Moderator Styrol injiziert werden. Das silangepfropfte PP-Plastifikat wird noch entgast (66) und anschließend dem Dreischichtcoextrusionswerkzeug 58 zur Bildung einer äußeren Schicht mit der Funktion als Feuchtigkeitsspererschicht zugeführt.

Schließlich sei noch auf die Verfahrensvariante der Fig. 6 hingewiesen, bei der es sich um eine Modifikation der Anlage gemäß Fig. 4 handelt, so daß die Bezugszeichen wiederum, soweit es sich um identische Teile handelt, übernommen sind und in diesem Umfang auch auf eine gesonderte Beschreibung der Anlagenteile verzichtet wird.

Anstelle des Drei-Schichtcoextrusionswerkzeugs 44 wird bei der Anlage gemäß Fig. 6 ein Vier-Schichtcoextrusionswerkzeug (Wendelverteiltertyp) 68 verwendet, dem die Schmelzeströme aus dem Extruder 40 zur Bildung der ungepfropften Polyethylenträgerschicht, der Schmelzestrom des Extruders 46 zur Bildung der ersten, Organosilan-gepfropften Polyethylenschicht, aus dem Extruder 54 EVAL-Material zur Bildung der Sauerstoffbarriereschicht und Organosilan-gepfropftes Polypropylen-Material für eine äußerste Flüssigkeitsspererschicht zugeführt werden, für deren Herstellung ein Zwei-Wellenknetter 70 verwendet wird, bei dem, wie im Zusammenhang mit Fig. 5 beschrieben, über eine Feststoffdosiervorrichtung 72 Polypropylen zugeführt wird. In einer Flüssigdosiervorrichtung 74 wird das Organosilan, ein Peroxid, ein Katalysator sowie der Moderator Styrol zugeführt und die Schmelze schließlich über einen Vakuumanschluß 76 entgast, bevor die Schmelze dem Vierschicht-Coextrusionswerkzeug 68 zugeführt wird.

Bei dieser Verfahrensvariante wird ein Rohr erhalten, dessen Haupteigenschaften dem Polyethylen entsprechen, bei dem die Sauerstoffbarriereschicht über eine erste Schicht aus Organosilan-gepfropftem Polyethylen aufgebracht ist und wobei letztendlich die Sauerstoffbarriereschicht aus EVAL-Material durch eine Organosilan-gepfropfte Polypropylen-Schicht, die mit letzterer wieder kovalent verbunden ist, vor der Aufnahme von zuviel Feuchtigkeit im Langzeitbereich geschützt wird.

Über die Variation der Dicken von der Trägerschicht sowie der ersten Schicht lassen sich in einfacher Weise die Eigenschaften des zu erzeugenden Heizungswasserrohres einstellen.

Patentansprüche

1. Formkörper mit einer Sauerstoffbarriere-Schicht, insbesondere Hohlprofilformkörper, gekennzeichnet durch eine aus einem Organosilan-gepfropften Polyolefin gebildeten ersten Schicht und einer unter Druck mit der ersten Schicht und unmittelbar auf diese koextrudierten Sauerstoffbarriere-Schicht aus einem über die gepfropften Organosilan-Moleküle der ersten Schicht kovalent verknüpfbaren Material.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin ein Polyethylen mittlerer oder hoher Dichte, ein Ethylen/Propylen-Copolymeres mit kleinem Propylen-Anteil oder ein Polypropylen ist.
3. Formkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen/Propylen-Copolymeres ein

hochmolekulares Copolymeres ist.

4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Pfpfung verwendeten Organosilan-Moleküle Vinyltrimethoxysilan und/oder Vinyltriethoxysilan sind.

5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffbarriere-Schicht aus Ethylen/Vinylalkohol gebildet ist.

6. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosilan-Zugabemenge zu dem zu pfpfenden Polyolefin 1,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das zu pfpfende Polyolefin, beträgt.

7. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine Trägerschicht aus einem ungepfpften Polyolefin umfaßt, welche auf die der Sauerstoffbarriere-Schicht gegenüberliegende Oberfläche der ersten Schicht und mit dieser koextrudiert wird.

8. Formkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht aus einem ungepfpften Polyethylen hergestellt ist.

9. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf die der ersten Schicht gegenüberliegende Oberfläche der Sauerstoffbarriere-Schicht eine Sperrschicht als Feuchtigkeitsbarriere aus einem Organosilangepfpften Polypropylen aufextrudiert ist.

10. Formkörper nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper als Kunststoffrohr, insbesondere zur Verwendung in Fußbodenheizungen, ausgebildet ist.

11. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper als Trinkwasserrohr ausgebildet ist.

12. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein durch einen Extrusionsprozeß blasgeformter Behälter oder ein Folienelement ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzeströme der Materialien für die erste Schicht und die Sauerstoffbarriere-Schicht sowie gegebenenfalls für die Trägerschicht und die Sperrschicht in einem Extruderkopf zusammengeführt und unter einem Druck bis ca. 300 bar in engem Kontakt der einzelnen Schichten miteinander koextrudiert werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzeströme der Materialien für die jeweiligen Schichten nach dem Durchlaufen von Wendelverteilersystemen innerhalb des Coextrusionswerkzeugs zusammengeführt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Zusammenführung der Materialien für Polyethylen-Materialien und Polyethylen/Propylen-Copolymer-Materialien ca. 180 bis ca. 230°C, für Polypropylen-Materialien ca. 190 bis ca. 240°C und für Ethylen/Vinylalkohol-Materialien ca. 190 bis ca. 240°C beträgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Zeitintervall zwischen dem Zusammenführen der Einzelschichten und dem Eintritt des Extrudats in eine Kalibriervorrichtung einige Sekunden bis ca. 1 Minute, vorzugsweise 5 Sekunden bis 40 Sekunden, beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Material für die Sauerstoffbarriere-Schicht mit einem Feuchtegehalt von ca. 5 Gew.-% verwendet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Sauerstoffbarriere-Schichtmaterial Ethylen/Vinylalkohol-Material in nur wenig vorgetrocknetem Zustand verwendet wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefin-Materialien während eines integrierten Aufbereitungsschrittes mit Organosilan-Molekülen gepfpft werden.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefin-Materialien vor Verwendung in vorliegendem Verfahren in einem gesonderten Aufbereitungsschritt mit Organosilan-Molekülen gepfpft werden.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1a

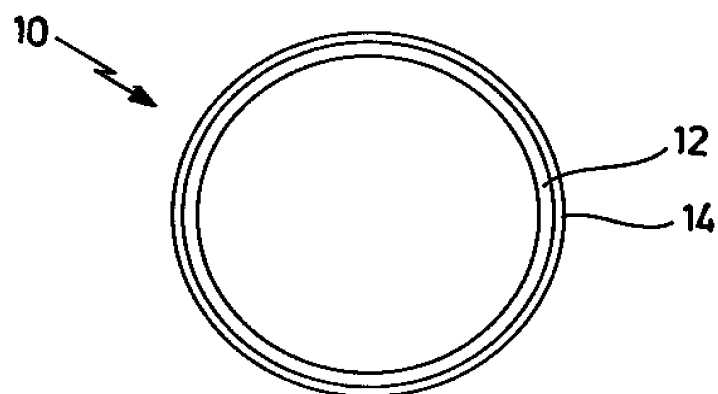


FIG. 1b

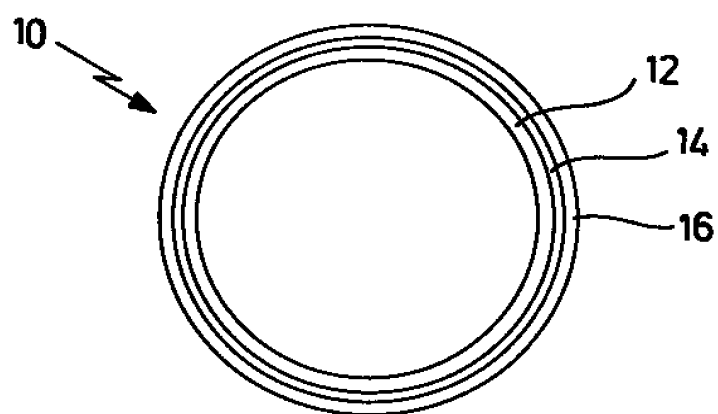


FIG. 2

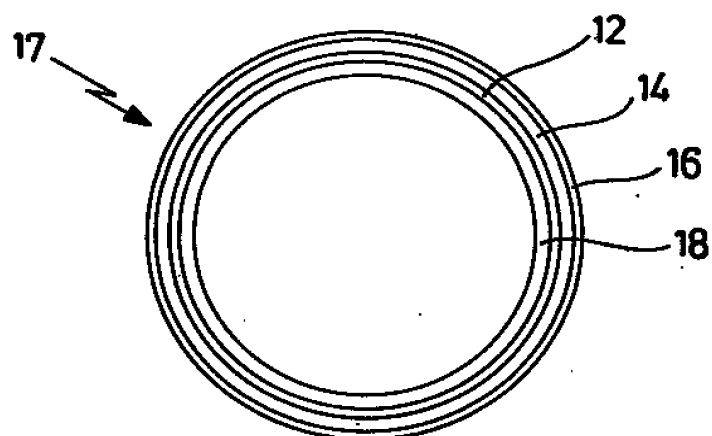
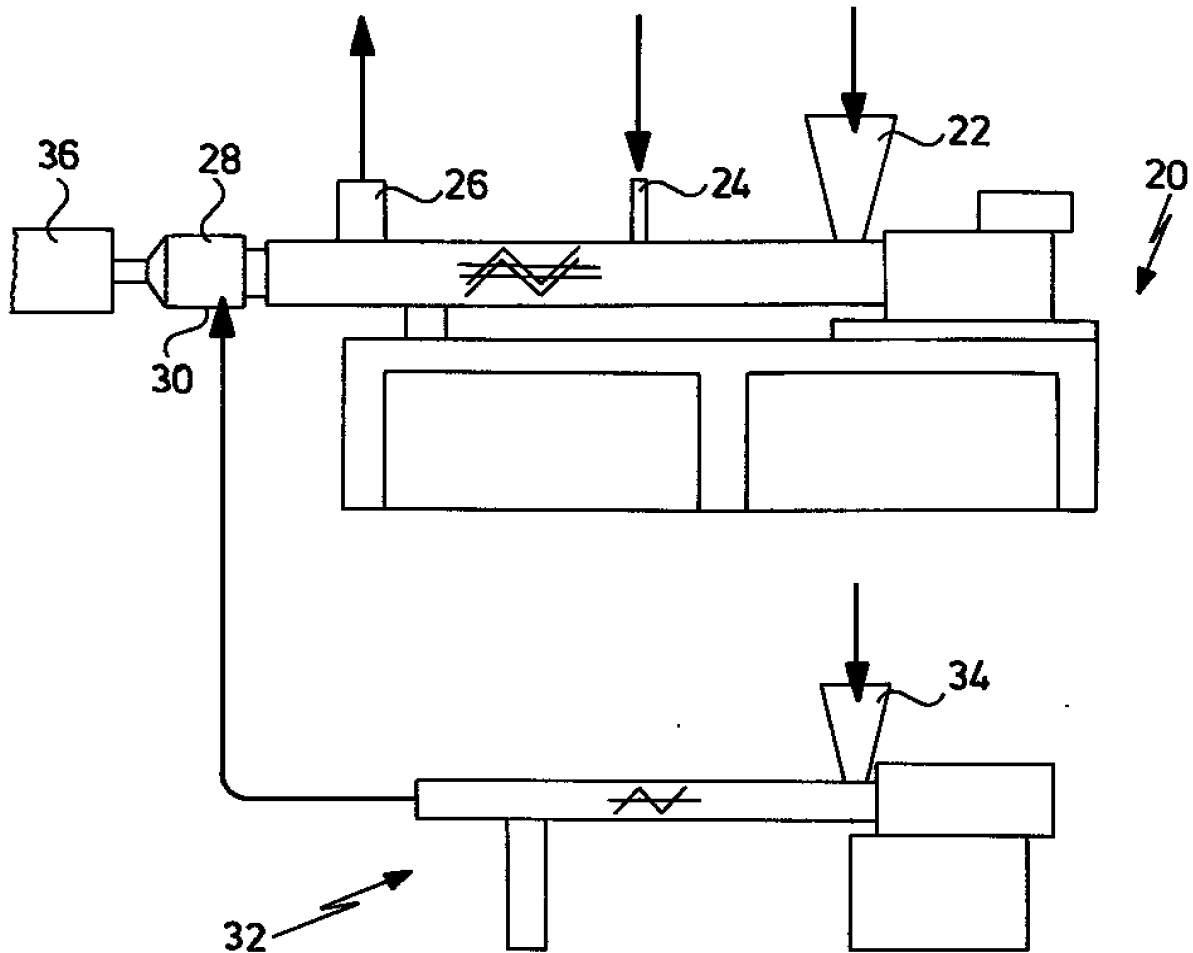


FIG. 3



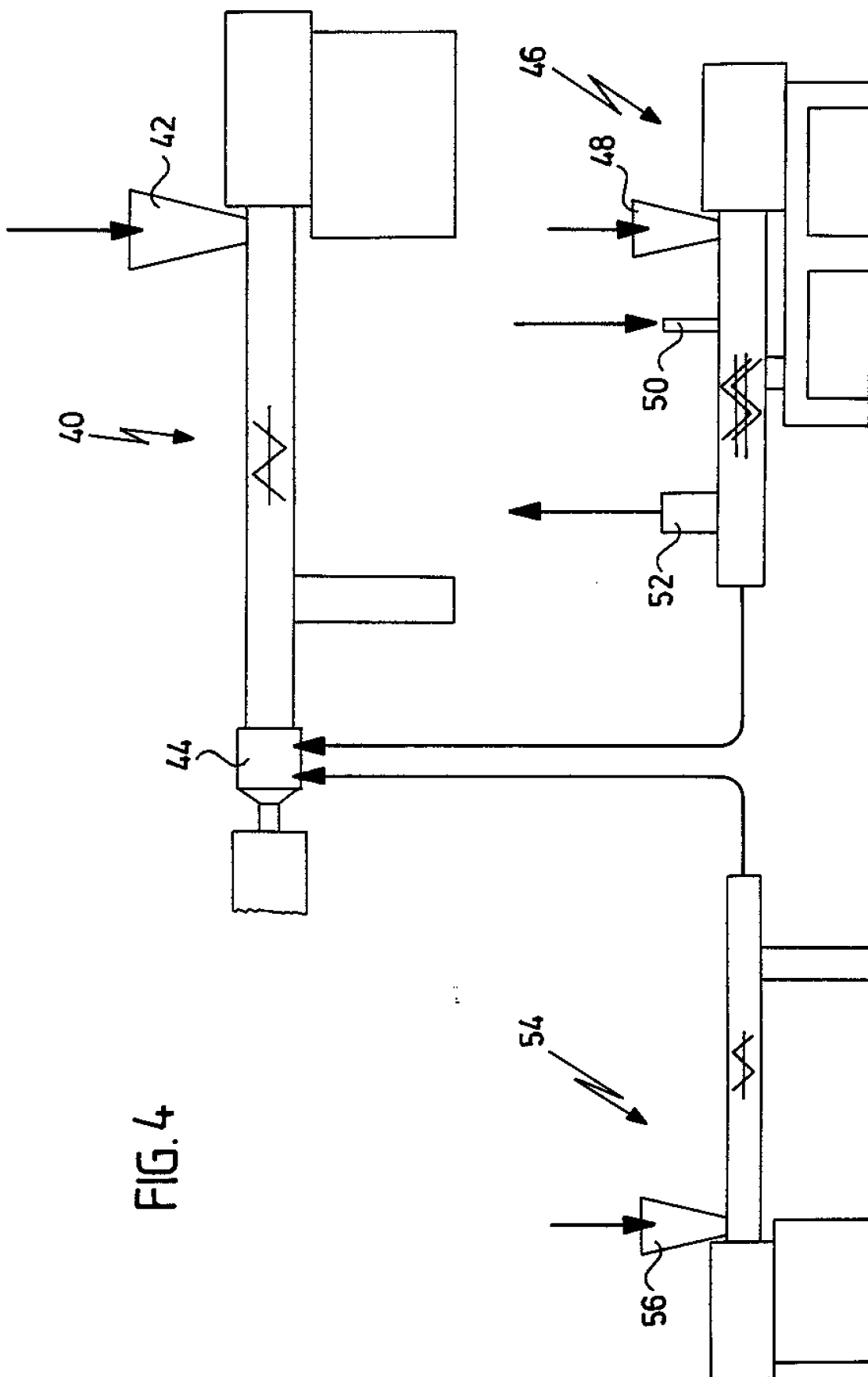


FIG. 4

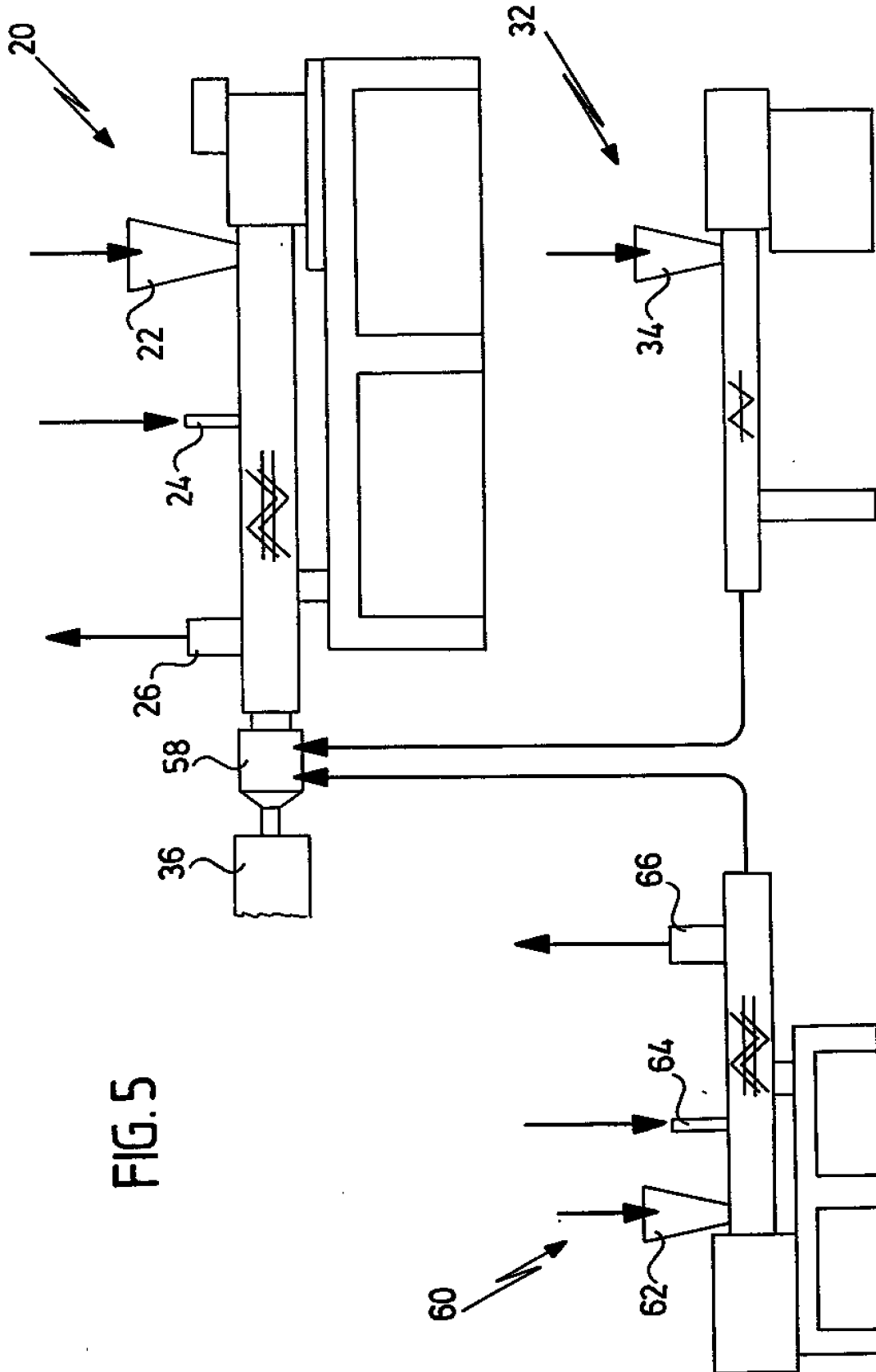


FIG. 5

FIG. 6

